

ОТЗЫВ

на диссертационную работу Д.Т. Пазыловой «Разработка технологии извлечения хлоридов цветных металлов из шлаков свинцового производства с использованием дистиллерной жидкости», представленную на получение академической степени доктора PhD по специальности 6D072000- «Химическая технология неорганических веществ»

Актуальность темы исследования. В современных условиях, когда во всём мире с особой остротой встал вопрос о защите окружающей природной среды от вредных производственных воздействий, первостепенное значение приобретают исследования в области переработки различных отходов, в частности, отхода производства кальцинированной соды - дистиллерной жидкости. Объемным отходом производства кальцинированной соды аммиачным способом является дистиллерная жидкость, образующаяся в количестве 8-9кг на 1 т продукции.

Дистиллерная жидкость представляет собой раствор смеси хлоридов кальция и натрия, а также гидроксида и сульфата кальция. Отвальные шлаки свинцового производства после фьюмингования, накопленные в отвалах в черте города, являются экологически токсичным отходом, отрицательно влияющим на окружающую среду, почву и водные источники. Предложенная докторантом технология комплексной переработки шлаков с использованием дистиллерной жидкости в качестве хлоринатора позволит выделить остаточное содержание металлов в виде концентрата хлоридов металлов с получением аглопорита из пустой вмещающей породы.

Научные результаты и их обоснованность. В диссертационной работе предложено использование дистиллерной жидкости в качестве хлорагента для извлечения цветных металлов из техногенных отходов. Для теоретического обоснования предложенной технологии проведены исследования с применением термодинамического моделирования хлоридовозгонки цинка, меди, свинца хлоридами натрия, кальция и их смеси. Термодинамическое моделирование проводилось в системах: $ZnS - PbS - ZnSiO_3 - PbSiO_3 - Cu_2O - O_2 - SiO_2 - NaCl$; $ZnS - PbS - ZnSiO_3 - PbSiO_3 - Cu_2O - O_2 - SiO_2 - CaCl_2$ и $ZnS - PbS - ZnSiO_3 - PbSiO_3 - Cu_2O - O_2 - SiO_2 - NaCl - CaCl_2$. Температурная область исследований составляла 400-1700⁰С, давление 0,001, 0,01, 0,1МПа. Количество хлора – 100% от теоретически необходимого для хлорирования цинка, меди, свинца, а кислорода – 100% от необходимого для образования SO₂.

Термодинамическое моделирование было проведено при помощи программного комплекса HSC-5.1 Chemistry, разработанного финской металлургической компанией Outokumpu.

На основании полученных результатов по термодинамическому моделированию хлоридовозгонки металлов в окислительной среде из системы $ZnS - PbS - ZnSiO_3 - PbSiO_3 - Cu_2O$ в присутствии SiO₂ установлено, что при использовании NaCl степень извлечения цветных металлов изменяется в следующем порядке: $\alpha_{хл}Pb > \alpha_{хл}Cu > \alpha_{хл}Zn$. Степень хлоридовозгонки цинка при этом даже при 1700⁰С не превышает 35%. При использовании CaCl₂ это

изменение выглядит следующим образом: $\alpha_{\text{хл}}Pb > \alpha_{\text{хл}}Cu > \alpha_{\text{хл}}Zn$. Степень извлечения $\alpha_{\text{хл}}Zn$ уже при $T \geq 1400^{\circ}\text{C}$ достигает 93%. При использовании смеси NaCl и CaCl_2 и давлении 0,1МПа, $T=1500^{\circ}\text{C}$ степень извлечения металлов происходит в следующей последовательности: $\alpha_{\text{хл}}Pb > \alpha_{\text{хл}}Zn > \alpha_{\text{хл}}Cu$: при 1500°C степень хлоридовозгонки свинца составляет 90,39%, $\alpha_{\text{хл}}Zn - 56,14\%$ и $\alpha_{\text{хл}}Cu - 48,08\%$.

На основе экспериментальной проверки возможности использования дистиллерной жидкости для извлечения неорганических хлоридов цветных металлов из продутых свинцовых шлаков на агломерационной установке, создана кинетическая модель с использованием рототабельного метода планирования экспериментов второго порядка (метод Бокса-Хантера). Независимыми факторами были: температура ($T, ^{\circ}\text{C}$) и время ($\tau, \text{мин}$). Параметры оптимизации: степень хлоридовозгонки свинца ($\alpha_{\text{хл}}Pb, \%$), степень хлоридовозгонки цинка ($\alpha_{\text{хл}}Zn, \%$), степень хлоридовозгонки меди ($\alpha_{\text{хл}}Cu, \%$). Используя экспериментальные значения определили вид адекватных уравнений $\alpha_{\text{хл}}Me = f(T, \tau)$ в натуральном виде. Адекватность уравнений проверялась по критерию Фишера (F-критерий). Для хлоридовозгонки цветных металлов $F_{\text{табл}} > F_{\text{расчет}}$ (для свинца $F_{\text{табл}}=6,59 > F_{\text{расчет}}=5,84$, для меди $F_{\text{табл}}=6,59 > F_{\text{расчет}}=0,28$) и для цинка $F_{\text{табл}}=6,59 > F_{\text{расчет}}=6,53$.

Графические зависимости полученных результатов показали, что на степень хлоридовозгонки свинца, цинка и меди влияет температура и продолжительность обжига. Максимальная степень отгонки хлоридов металлов достигается в температурном интервале $800-930^{\circ}\text{C}$ за 90 мин.

Кинетическими исследованиями установлено, что на хлоридовозгонку меди и свинца влияет состав шихты, температура и продолжительность обжига. Максимальная степень хлоридовозгонки меди и свинца из ШФ достигается при температуре 1000°C и времени 90 мин и составляет для меди - 89,2%, свинца - 92,2%. Для определения «кажущейся» энергии активации ($E_{\text{каж}}$) использовали уравнение Павлюченко, с помощью которого определено, что увеличение степени хлоридовозгонки меди и свинца сопровождается уменьшением $E_{\text{каж}}$ для меди от 126 до 54 кДж/моль и свинца от 128 до 88 кДж/моль. Хлоридовозгонка меди в начале процесса протекает в кинетическом режиме, в конце - в переходном, свинца - в кинетическом режиме. $E_{\text{каж}}$ периода зарождения хлоридовозгонки меди составляет 140.04 кДж/моль, а свинца - 162.03 кДж/моль. Хлоридовозгонка цинка протекает в переходном режиме и характеризуется $E_{\text{каж}}=58$ кДж/моль.

Практическая значимость результатов диссертационной работы связана с возможностью промышленного внедрения технологии переработки отходов производства с получением ценных продуктов. Дистиллерная жидкость является основным отходом производства кальцинированной соды аммиачным способом. Несмотря на многочисленные исследования в области использования или утилизации ее, на сегодняшний день отсутствует оптимальный способ, отвечающий требованиям производства. Проблема переработки или утилизации свинцовых шлаков также не решена. В диссертационной работе предложена принципиальная схема комплексной переработки отходов смежных отраслей. Учитывая то обстоятельство, что эти отходы наносят огромный ущерб

окружающей среде и с течением времени их количество неуклонно растет, разработка перспективной технологии вовлечения их в сферу основного производства, несомненно является актуальной задачей как для химической, так и металлургической отраслей.

Полнота опубликования материалов диссертационной работы. Результаты диссертационных исследований Д.Т. опубликованы в 9 публикациях, в том числе 1 в международном научном журнале, входящим в базу данных Scopus, 3 в изданиях, рекомендованных ККСОН МОН РК, 4 статьи опубликованы в материалах международных конференций, в том числе 1 статья в зарубежной конференции, 1 статья в научных журналах других изданий. По результатам исследований получены 2 патента на полезную модель.

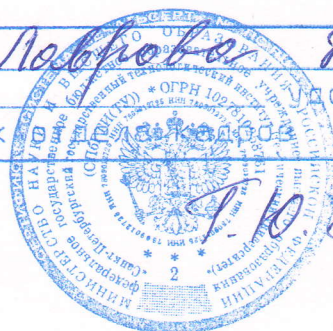
Рекомендация диссертационной работы к защите. Диссертационная работа Д.Т.Пазыловой характеризуется принципом внутреннего единства, представляет собой полноценно завершённый научно-квалификационный труд, имеет весомую научную новизну и важную практическую значимость. Результаты, выносимые на защиту и составляющие научную новизну работы, получены автором диссертации лично.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертационная работа Д.Т.Пазыловой отвечает требованиям Комитета по контролю в сфере образования и науки МОН РК, предъявляемым к докторским диссертациям и может быть рекомендована к защите на соискание академической степени доктора философии по специальности 6D072000-«Химическая технология неорганических веществ».

Научный консультант
Доктор технических наук, профессор
Санкт-Петербургского государственного
Технологического института
(технического университета)

Лавров Б.А.

Подпись Лавров Б.А.
Начальник Лавров Б.А.



Лавров Б.А.
Лавров Б.А.